

4/5

1

JP-B-S61(1986)-49327

## Title

Fluorine-containing segmented polymer

5

## Claims

1. A fluorine-containing segmented polymer comprising a sequence consisted of two or three species of polymer segments, iodine atom present at one terminal of said sequence and a residue of the iodide compound from which at least one iodine atom has been removed present at the other terminal of said sequence, wherein one species of said polymer segment (when said sequence comprises two species of polymer segments) or one or two species (when said sequence comprises three species of polymer segments) is/are an elastomeric polymer segment having a molecular weight of 30000 to 1200000 selected from the group consisting of (1) vinylidene fluoride/hexafluoropropylene/tetrafluoroethylene polymer in a molar ratio of 45-90:5-50:0-35 and (2) perfluoro(alkyl vinyl ether) (the number of carbon atoms of alkyl group being 1 to 3)/tetrafluoroethylene/vinylidene fluoride in a molar ratio of 15-75:0-85(excepting 0):0-85, the remains of said polymer segments are a non-elastomeric polymer segment having a molecular weight of 3000 to 400000 selected from the group consisting of (3) vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene in a molar ratio of 0-100:0-100 and (4) ethylene/tetrafluoroethylene in a molar ratio of 40-60:40-60, the weight ratio between the elastomeric polymer segment and non-elastomeric polymer segment is 40-95:5-60.

## Detailed disclosure of the invention

The present invention relates to a fluorine-containing polymer, a method for producing the same,

5/5

2

especially multi-segmented polymer comprising at least two species of polymer segments in which at least one species is fluorine-containing polymer segment and a method for producing the same.

5 (Omitted)

DA319US

## POLYMER HAVING FLUORINGGCONTAINING SEGMENT AND PRODUCTION

**Patent number:** JP53086786  
**Publication date:** 1978-07-31  
**Inventor:** KENMOTO MASANAGA; NAKAGAWA TSUNEO  
**Applicant:** DAIKIN IND LTD  
**Classification:**  
- international: C08F2/00; C08F214/00; C08F2/00; C08F214/00; (IPC1-7): C08F2/00; C08F214/00  
- european:  
**Application number:** JP19770118303 19770930  
**Priority number(s):** JP19770118303 19770930

**Report a data error here**

### Abstract of JP53086786

**PURPOSE:**A multi-segmented polymer consisting of at least two polymer chain segments of which one is a fluorine-containing polymer chain segment.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭61-49327

⑮ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和61年(1986)10月29日

C 08 F 297/00  
4/326681-4J  
7167-4J

発明の数 1 (全14頁)

⑮ 発明の名称 含フッ素セグメント化ポリマー

審 判 昭60-8080

⑯ 特 願 昭52-118303

⑰ 公 開 昭53-86786

⑱ 出 願 昭52(1977)9月30日

⑲ 昭53(1978)7月31日

⑳ 発 明 者 建 元 正 祥 茨木市花園2丁目4-18

㉑ 発 明 者 中 川 恒 夫 茨木市北春日丘1丁目8

㉒ 出 願 人 ダイキン工業株式会社 大阪市北区梅田1丁目12番39号 新阪急ビル

㉓ 代 理 人 弁理士 青山 葆 外1名

審判の合議体 審判長 須藤・阿佐子 審判官 山川 サツキ 審判官 田中 稔治

1

2

## ㉔ 特許請求の範囲

1 2種または3種のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、該連鎖の一端に存在するヨウ素原子ならびに該連鎖の他端に存在するアイオダイド化合物から少なくとも1個のヨウ素原子を除いた残

基から成り、  
前記ポリマー鎖セグメントの1種(連鎖が2種のポリマー鎖セグメントから成る場合)もしくは1種または2種(連鎖が3種のポリマー鎖セグメントから成る場合)は、(1)ビニリデンフルオライド/ヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレン(モル比45~90:5~50:0~35)ポリマーおよび(2)パーフルオロ(アルキルビニルエテル)(アルキル基の炭素数は1~3)/テトラフルオロエチレン/ビニリデンフルオライド(モル比15~75:0~85(ただし、0を除く):0~85)ポリマーから選択された、分子量30000~1200000のエラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

前記ポリマーセグメントの残余は(3)ビニリデンフルオライド/テトラフルオロエチレン(モル比0~100:0~100)ポリマーおよび(4)エチレン/テトラフルオロエチレン(モル比40~60:40~60)ポリマーから選択された、分子量3000~400000の非エラストマー性ポリマー鎖セグメント

であり、  
エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの重量比が40~

95:5~60である、

含フッ素セグメント化ポリマー。

## 発明の詳細な説明

本発明は含フッ素セグメント化ポリマーおよびその製造法、特に少なくとも2種のポリマー鎖セグメントからなり、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである多元セグメント化ポリマーならびにその製造方法に関する。

本発明の目的とするフッ素セグメント化ポリマーは、基本的に、炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基ならびに該ヨウ素原子と該残基間に介在する少なくとも2種のポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである。)を必須構成成分として成る。換言すれば、本発明の含フッ素セグメント化ポリマーは、基本的に、少なくとも2種のポリマー鎖セグメント(ただし、そのうちの少なくとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントである。)から成る連鎖と、その両端に存在する炭素原子に結合したヨウ素原子を有するアイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに該アイオダイド化合物から該ヨウ素原子を除いた残基を必須構成成分として成るものである。すなわち、本発明の含フッ素セグメント化ポリマーの典型的構造は次式で表わすことができる：

$$Q-(A-B-\cdots)I_n$$

〔式中、Qはアイオダイド化合物からヨウ素原子を除いた残基、A、B、……はそれぞれポリマー鎖セグメント（たゞし、そのうちの少くとも一つは含フッ素ポリマー鎖セグメントである。）、Iは前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子、nはQの結合手の数を表わす。〕。

このような構造を有するポリマーは一般にブロックまたはグラフトポリマーと呼ばれる。これらは従来種々の方法で合成されており、たとえばリビングポリマーの製造に採用されている逐次生長法、2種以上のポリマーをカップリングさせるカップリング法、末端官能基を利用した重付加または重縮合法、ポリマー開始剤またはポリマー移動剤によるラジカル重合法などが知られている。これらの方法はいずれも末端に特定の官能基を持ったプレポリマーが必要である一方、このようなプレポリマーを高純度で合成するには一般に種々の困難が伴う。

他方、そのうちの少くとも1種が含フッ素ポリマー鎖セグメントである。2種またはそれ以上のポリマー鎖セグメントを有する含フッ素セグメント化ポリマーの製造法については、すでに各種の方法が知られている。たとえば、Hgや紫外線を反応促進剤にして低分子量のポリマー鎖セグメントを有するブロックテロマーを製造する方法（米国特許第3900380号明細書）、ポリ（パーフルオロエーテル）ポリパーオキシドの存在下にエチレン系不飽和化合物を重合してブロック共重合体を製造する方法（特開昭47-6193号明細書）、テトラフルオロエチレンの臭素含有テロマーにエチレンを反応させて共テロマーを製造する方法（特開昭50-30984号明細書）などが知られている。また、ポリフルオロアルキルアイオダイドをテロゲンとしてラジカル開始剤の存在下にフルオロオレフィン類をテロメリゼーションする方法も良く知られているところである（たとえば「テロメリゼーション」US Naval Res. Lab. Rept. PB 131930、英国特許第824229号明細書など）。

本発明の方法はラジカル的手法によつて行なわれるものでありながら、前記従来のテロメリゼーションとは異なる次に述べるごとき手法によつて達成され、また前記の従来法では得られなかつた分子種の含フッ素系多元セグメント化ポリマーを得ることができる新しい一般的方法を提供する。

すなわち本発明の方法は、前記アイオダイド化合物の炭素-ヨウ素の結合が比較的弱い結合であり、ラジカル発生源によりラジカル的に開裂を起し易く、開裂で生じたラジカルの反応性が高いためラジカル重合性のモノマーの存在下でその付加生長反応を生起せしめることが出来、しかるのちこの連鎖反応はアイオダイド化合物よりヨウ素を引抜く、いわゆる連鎖移動反応により停止を受けはするが、結果的に生ずるポリマー末端とヨウ素の結合が前記アイオダイド化合物の炭素-ヨウ素結合と同様の反応性を有するためにラジカル発生源により再び容易にラジカル化され、他のラジカル重合性のモノマーの存在下にその付加生長反応を行なうことが可能で、あたかもイオン重合における生長リビング末端のごとく高分子のポリマー鎖を継続せしめ得ることができると云う新知見に基づくものである。本発明はこのように従来知られていなかった原理を応用した含フッ素系多元セグメント化ポリマーの新しい製造方法である。

本発明により提供される含フッ素セグメント化ポリマーは、基本的に、少くとも2種のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、その両末端に結合した、ヨウ素原子ならびにアイオダイド化合物から少くとも1個のヨウ素原子を除いた残基を必須構成成分として成る。しかして、前記少くとも2種のポリマー鎖セグメントは、それぞれ隣接するポリマー鎖セグメントとは互いに異種のもの（たとえばそれを構成するモノマー単位の構造や組成を異にするもの。）であり、それらのうちの少くとも1種は含フッ素ポリマー鎖セグメントであり、かつ各ポリマー鎖セグメントはそれぞれ分子量3000以上ではあるが、その少くとも1種のポリマー鎖セグメントは分子量30000以上を有するものであつて、いわゆるテロマー領域を除くものである。また、前記アイオダイド化合物から少くともヨウ素原子を除いた残基は、該アイオダイド化合物に重合性二重結合が存在する場合には、前記ポリマー鎖セグメントを構成するモノマーないしは該アイオダイド化合物に由来する何らかの置換分を有しうるものである。

前記含フッ素セグメント化ポリマーは次のようにして製造することができる。すなわち、先づ、後記(A)群から選択された少くとも1種のモノマーをラジカル発生源とアイオダイド化合物の存在下

にラジカル重合せしめて、該モノマー単位で構成された、分子量3000以上のポリマー鎖セグメントと、その両末端に結合した、該アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに該アイオダイド化合物から少くとも1個のヨウ素原子を除いた残基（たゞし、該残基は、該アイオダイド化合物に重合性二重結合が存在する場合には、前記モノマーないしは該アイオダイド化合物に由来する何らかの置換分を有しうる。）から成る。プレセグメント化ポリマーを生成せしめる（第1工程）。

次に、後記(A)群および(B)群から選択された少くとも1種のモノマーをラジカル発生源と前記第1工程で生成せしめたプレセグメント化ポリマーの存在下にラジカル重合せしめて、該プレセグメント化ポリマーに存在したポリマー鎖セグメントと該モノマー単位で構成された、分子量3000以上のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、その両末端に結合した、前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに前記アイオダイド化合物から少くとも1個のヨウ素原子を除いた残基（たゞし、該残基は、前記プレセグメント化ポリマーに重合性二重結合が存在する場合には、前記モノマーないしは該プレセグメント化ポリマーに由来する何らかの置換分を有しうる。）から成るビセグメント化ポリマーを生成せしめる（第2工程）。

要すれば、更に、後記(A)群および(B)群から選択された少くとも1種のモノマーをラジカル発生源と前記第2工程で生成せしめたビセグメント化ポリマーの存在下にラジカル重合せしめて、該ビセグメント化ポリマーに存在したポリマー鎖セグメントと該モノマー単位で構成された、分子量3000以上のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、その両末端に結合した、前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに前記アイオダイド化合物から少くとも1個のヨウ素原子を除いた残基（たゞし、該残基は、前記ビセグメント化ポリマーに重合性二重結合が存在する場合には、前記モノマーないしは該ビセグメント化ポリマーに由来する何らかの置換分を有しうる。）から成る、トリセグメント化ポリマーを生成せしめる（第3工程）。

要すれば、更に、後記(A)群および(B)群から選択された少くとも1種のモノマーをラジカル発生源

と前記第3工程で生成せしめたトリセグメント化ポリマーの存在下にラジカル重合せしめて、該トリセグメント化ポリマーに存在したポリマー鎖セグメントと該モノマー単位で構成された、分子量3000以上のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、その両末端に結合した、前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに前記アイオダイド化合物から少くとも1個のヨウ素原子を除いた残基（たゞし、該残基は、前記トリセグメント化ポリマーに重合性二重結合が存在する場合には、前記モノマーないしは該トリセグメント化ポリマーに由来する何らかの置換分を有しうる。）から成る、テトラセグメント化ポリマーを生成せしめる（第4工程）。

要すれば、更に、上記と同様にしてラジカル重合を繰り返すことにより、ポリマー鎖セグメントを逐次生長せしめることができる。

なお、最終成績体として得られた含フッ素セグメント化ポリマーにおいて、各ポリマー鎖セグメントの分子量は3000以上であるが、少くとも一つのポリマー鎖セグメントは30000以上の分子量を持つべきであり、上記の各工程におけるラジカル重合反応もそのようなポリマー鎖セグメントが得られるように実施されることが必要である。また、隣接するポリマー鎖セグメントは互いに異種のものであることを要するが、これは全てのポリマー鎖セグメントが相互に異種であることを意味するものではない。要するに、含フッ素セグメント化ポリマー中に少くとも2種のポリマー鎖セグメントが存在し、かつ少くとも1種の含フッ素ポリマー鎖セグメントが存在すればよい。

上記した第1工程で使用されるアイオダイド化合物は、炭素数1～16（好ましくは炭素数1～8）のパーハロ炭化水素であつて、そのハロゲン原子の少くとも1個（好ましくは相互に隣接する2個の炭素原子上において1個のみ）がヨウ素原子であり、他のハロゲン原子がフッ素原子または塩素原子と塩素原子から成るもの（たゞし、塩素原子が存在する場合、その数はフッ素原子の数よりも多いことはなく、かつ1個の炭素原子上には1個を超える塩素原子が存在することはない。）である。たゞし、該アイオダイド化合物は、その何れか2個の炭素原子間に酸素結合（—O—）を有することもあり、また、—CF<sub>2</sub>Hまた

7

は $\text{CF}_2$ で表わされる置換分を有することができる。

上記パーハロ炭化水素中のヨウ素原子の数は1個または2個であることが好ましいが、必ずしもこれに限定されるものではない。パーハロ炭化水素が $\text{CF}_2$ を有する場合の如く、全体として不飽和性のものである場合は、それ自体重合性であり、ラジカル重合反応にあづかる。従つて、不飽和性のパーハロ炭化水素、すなわち不飽和性のアイオダイド化合物は、そのC-I結合がラジカル重合反応の連鎖開始にあづかると同時に、また不飽和結合がポリマー鎖セグメント形成のためのモノマーとしても役立つものである。それ故、そのようなアイオダイド化合物を使用した場合には、得られた含フッ素セグメント化ポリマーは多少とも複雑な構造を持つこととなろう。

アイオダイド化合物の具体例としては次のものを挙げることができる：モノヨウドパーフルオロメタン、モノヨウドパーフルオロメタン、モノヨウドパーフルオロプロパン、モノヨウドパーフルオロブタン（たとえば2-ヨウドパーフルオロブタン、1-ヨウドパーフルオロ（1, 1-ジメチルエタン））モノヨウドパーフルオロペンタン（たとえば1-ヨウドパーフルオロ（4-メチルブタン））、1-ヨウドパーフルオロ $n$ -ノナン、モノヨウドパーフルオロシクロブタン、2-ヨウドパーフルオロ（1-シクロブチル）エタン、モノヨウドパーフルオロシクロヘキサノ、2-ヨウド-1-ハイドロパーフルオロエタン、3-ヨウド-1-ハイドロパーフルオロプロパン、30モノヨウドモノクロジフルオロメタン、モノヨウドジクロロモノフルオロメタン、2-ヨウド-1, 2-ジクロロ-1, 1, 2-トリフルオロエタン、4-ヨウド-1, 2-ジクロロパーフルオロブタン、6-ヨウド-1, 2-ジクロロパーフルオロヘキサノ、4-ヨウド-1, 2, 4-トリクロロパーフルオロブタン、1-ヨウド-2-ハイドロパーフルオロプロパン、モノヨウドトリフルオロエチレン、3-ヨウドパーフルオロプロパン-1, 4-ヨウドパーフルオロペンテン-1, 404-ヨウド-5-クロロパーフルオロペンテン-1, 2-ヨウドパーフルオロ（1-シクロブチル）エタン、1, 2-ジヨウドパーフルオロエタン、13, -ジヨウドパーフルオロ $n$ -プロパ

8

ン、1, 4-ジヨウドパーフルオロ $n$ -ブタン、1, 3-ジヨウド-2-クロロパーフルオロ $n$ -プロパン、1, 5-ジヨウド-2, 4-ジクロロパーフルオロ $n$ -ペンタン、1, 7-ジヨウドパーフルオロ $n$ -オクタン、1-ヨウドパーフルオロデカン、1, 12-ジヨウドパーフルオロデカン、1, 16-ジヨウドパーフルオロヘキサデカン、1, 2-ジ（ヨウドジフルオロメチル）パーフルオロシクロブタン、2-ヨウド-2, 2-ジクロロ-1, 1, 1-トリフルオロエタン、2-ヨウドパーフルオロエチルパーフルオロビニルエーテル、2-ヨウドパーフルオロエチルパーフルオロイソプロピルエーテル、など。

前記した各工程において、ラジカル重合反応によりポリマー鎖セグメントを形成させるために使用されるポリマーとしては、次の(A)群および(B)群がある。

すなわち、(A)群としては、式： $\text{CF}_2=\text{CXY}$ で示される含フッ素不飽和重合性モノマーが包含される。ここに、Xは水素原子またはフッ素原子を表わし、Xが水素原子である場合にはYは水素原子であり、Xがフッ素原子である場合にはYはフッ素原子、トリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基または炭素数1~3のパーフルオロアルコキシ基である。(A)群に属するモノマーの具体例としては、テトラフルオロエチレン、ビニリデンフルオリド、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ（メチルビニルエーテル）、パーフルオロ（エチルビニルエーテル）、パーフルオロ（プロピルビニルエーテル）などを挙げることができる。また(B)群としては、二重結合を構成する炭素原子上にフッ素原子を有しない不飽和重合性モノマーが包含され、好ましい例としてはエチレンが挙げられる。

たゞし、(B)群に含まれる上記のモノマーは、これを使用すると、ラジカル重合反応が一旦停止したのち、通常の反応条件下では、ポリマー鎖セグメントの連鎖を生長せしめることが困難であるから、かかるモノマーの使用は更に連鎖の生長を必要としない最終工程を除いては、これを避けることが望ましい。換言すれば、最終工程以外のラジカル重合反応のためには、(A)群から選択されたモノマーをそのみで、または(B)群から選択されたモノマーと共に使用するのが好ましい。

各工程のラジカル重合反応に際し、使用するモノマーは1種類でもそれ以上でもよい。1種類のモノマーを使用した場合には、形成されるポリマー鎖セグメントはホモポリマーであり、2種またはそれ以上のモノマーが使用される場合には、形成されるポリマー鎖セグメントはコポリマーである。適宜のモノマーを選択、使用することにより、形成されるポリマー鎖セグメントがその前後の工程において形成されるポリマー鎖セグメントとは異種のもの、たとえば立体構造やモノマー組

成が異なるものとなるようにすればよい。ラジカル発生源としては、従来知られているものをそのまま使用することが可能である。好ましいラジカル発生源は光および熱であり、これらはアイオダイド化合物におけるI-C結合を選択的に開裂せしめることができる。光としては赤外領域から紫外領域に至る広範な光を使用することが可能である。化学紫外線を使用することも不可能ではないが、時にI-C結合のみならず、他の結合からもラジカルを発生せしめる欠点がある。同様の欠陥はイオン化放射線を使用した場合にも認められる。ラジカル発生源として熱のみを使用した場合には、200°C以上の加熱が望ましい。

その他のラジカル発生源として、連鎖移動反応を実質的に生起せず、ラジカル重合反応条件下に適度の分解速度を示す、公知のラジカル開始剤を使用することも可能である。かゝるラジカル開始剤として無機または有機の過酸化物、アゾ化合物、有機金属化合物、金属などを例示することができる。これらのうち、有機金属化合物はヨウ素原子のみならず他の原子または原子団を引抜いてラジカルを生成せしめることがあるので、必ずしも良好なものとは云い難い。特に推奨されるものとしては、過硫酸塩、過酸化水素、 $(R_fCO)_2O_2$ 、 $R_fOOR_f$ 、 $R_fC(O)OOR_f$ 、 $(R_f)_3COOC(O)OC(R_f)_3$ 、 $N_2F_2$ 、 $R_f-N=N-R_f$ 、 $HgR_{f2}$ 、 $Li$ 、 $K$ 、 $Na$ 、 $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Hg$ 、 $Al$  等がある ( $R_f$ : ポリフルオロアルキル基)。なお、これらのラジカル開始剤を使用する場合には、その濃度をできる限り低く保持し、ラジカル間の結合による停止をできるだけ抑制し、連鎖生長反応を優先させることが望ましい。

ラジカル重合反応におけるアイオダイド化合物とモノマーの量的割合は、形成されるポリマー鎖

セグメントが所望の分子量を持つように適宜に決定すればよい。この場合、アイオダイド化合物の連鎖移動定数を指標とすることができる。たとえば、アイオダイド化合物の連鎖移動定数が比較的大である場合には、ラジカル重合反応の初期においてアイオダイド化合物の殆んどがポリマー鎖セグメントに結合するから、特別の注意を払わなくとも反応は円滑に進行する。これに対し連鎖移動定数が比較的小である場合には、アイオダイド化合物の過剰量を反応の初期段階に使用して分子量が比較的に小さいポリマー鎖セグメントを生成せしめ、この段階で未反応のアイオダイド化合物を除去し、更に引続き反応を行って所望の分子量に至らしめるのが望ましい。分子量分布の小さいポリマー鎖セグメントを形成せしめるには、一般にこのような逐次重合が有効である。

ラジカル重合反応の温度は、反応が生起し、生成ポリマー鎖の熱分解が行わない限り、自由に選択できるが、通常-20~150°C程度である。ただし、ラジカル発生源として熱を用いる時は更に高温が採用され、250°C程度の高温が必要となることもある。

圧力は何ら制限されないが、一般に重合に関与するモノマーの自生圧力以下の圧力が採用される。しかし、連鎖生長反応が超高压でなければ生起しない場合(たとえばヘキサフルオロプロピレンまたはこれとテトラフルオロエチレンを重合せしめてヘキサフルオロプロピレンホモポリマーまたはヘキサフルオロプロピレンの割合が大きいヘキサフルオロプロピレン/テトラフルオロエチレンコポリマーを製造する場合)には数千気圧を要することもあるし、またモノマーが反応条件下で非揮発性のものにあつては事実上加圧を要しないので、一概にその範囲を設定できない。

ラジカル重合反応を行う形態として塊状、溶液、懸濁、乳化等があり、どの形態でも行い得る。すべての工程を通して同一の形態であつてもよく、各工程毎に異つた形態を採用してもよい。反応系の均一性に鑑み、通常は、乳化重合の採用が最も推奨される。乳化重合に次ぐものとして、ラジカル攻撃に本質的に不活性な溶媒の存在下における溶液重合または懸濁重合が採用されてよい。かゝる溶媒の具体例として、パーフルオロ(ジメチルシクロブタン)、パーフルオロシクロヘ



11

キサン、ジクロロテトラフルオロエタン、トリクロロトリフルオロプロパン、ポリフルオロアルカン類、パーフルオロ（エチレングリコールメチルエチルエーテル）などを挙げることができる。

乳化重合の場合には、一般に、乳化剤を使用するのが望ましい。乳化剤の具体例としては、含フッ素カルボン酸、含フッ素スルホン酸塩などを挙げることができる。反応系に対する乳化剤の添加は初期の段階において一度に行つてもよく、あるいは逐次適量づつ連続的または断続的に行つてもよい。乳化剤の使用量は、一般に反応混合物の重量に対し5重量%以下であるのが望ましい。過剰の乳化剤の使用は避けるべきである。なお、乳化剤に加え、必要に応じ適宜の乳化安定剤を使用してもよい。

前記の如く含フッ素セグメント化ポリマーは、通常、乳化重合によつて有利に製造され得るが、アイオグイド化合物がプレセグメント化ポリマー製造のための反応系中に比較的大量に存在するときは、生成したプレセグメント化ポリマーの粒子が容易に凝集を起し、その結果、反応速度が著しく低下し、更に非セグメント化ポリマー種が生成することがある。このような不利益はプレセグメント化ポリマー中のポリマー鎖セグメントに対応するポリマーの粒子を種ポリマーとして反応系に重合反応に先立つて適量加えておくことによつて避けることができる。

上記の如く製造された含フッ素セグメント化ポリマーはその末端の位置にヨウ素原子を有する点の一つの特徴がある。この末端ヨウ素原子は、適宜に他の原子または原子団によつて置換することにより、その含フッ素セグメント化ポリマーを安定化または活性化せしめることができる。たとえば、水素、フッ素、塩素、臭素、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシル、アルキル、チオアルキル、シリル、含フッ素アルキル等の原子または原子団を有する化合物を作用させることにより、該末端ヨウ素原子をこれらの原子または原子団によつて置換することができる。また、アリルアルコール、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジアリルフタレート、テトラアリルピロメリテートのような不飽和結合を有する化合物を末端に付加せしめることも可能である。

本発明の含フッ素セグメント化ポリマーは、そ

12

のポリマー鎖セグメントの連鎖の構造や組成の相違に応じて種々の注目すべき特性を示す。

特に、次の構成を有する含フッ素セグメント化ポリマーは熱可塑性ゴムとして優れた特性を示す：

2 または3個のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、該連鎖の一端に存在するヨウ素原子ならびに該連鎖の他端に存在するアイオグイド化合物から少なくとも1個のヨウ素原子を除いた残基から成り、

前記ポリマー鎖セグメントの1個（連鎖が2個のポリマー鎖セグメントから成る場合）もしくは1個または2個（連鎖が3個のポリマー鎖セグメントから成る場合）は(1)ビニリデンフルオリド／ヘキサフルオロプロピレンまたは／テトラフルオロエチレン（モル比45～90：5～50：0～35）ポリマーおよび(2)パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（アルキル基の炭素数は1～3）／テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオリド（モル比15～75：0～85（ただし、0を除く）：0～85）ポリマーから選択された、分子量30000～1200000のエラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

前記ポリマー鎖セグメントの残余は(3)ビニリデンフルオリド／テトラフルオロエチレン（モル比0～100：0～100）ポリマーおよび(4)エチレン／テトラフルオロエチレン（モル比40～60：40～60）ポリマーから選択された、分子量3000～400000の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントであり、

エラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントの重量比が40～95：5～60であるもの；

従来、エラストマー性ポリマー鎖セグメントの両端に非エラストマー性ポリマー鎖セグメントを結合させたブロックコポリマー、たとえばシス-1, 4-ポリイソプレンの中間セグメントとポリスチレンの両端セグメントから成るブロック共重合体が熱可塑性のゴムとして有用なことはよく知られている。しかしながら、このような種類の含フッ素系ポリマーについては、種々合成が試みられてはいるが、目的とするポリマーに対して実質的に低分子量のものであつたり、また望ましくない構造のものであつたりして、未だ実用に耐えうる

13

ものは見出されていない現状である。

しかるに、本発明で提供される上記含フッ素セグメント化ポリマーは、熱可塑性ゴムとして充分実用に耐える性質を備えているものであつて、含フッ素系熱可塑性樹脂の場合と同様に、加硫せず5に直接圧縮またはその他の方法によつて成形加工することができ、その成形品は加硫ゴムとほぼ同程度に望ましいエラストマー性を有する。もつとも、所望ならば、このポリマーをある種の加硫剤、たとえば過酸化合物、アミン系化合物などの存在下に加熱することによつて加硫してもよい。また、その成形品は、一般に通常の加硫フッ素ゴムと同様に、耐熱性、耐油性、耐溶剤性、耐薬品性などに優れた性能を示す。更に、このポリマーにカーボンブラック、酸化マグネシウムなどの充填15剤を配合することにより、機械的性質、たとえば強度を更に改善することができる。

本発明の含フッ素セグメント化ポリマーは、自体圧縮成形品、射出成形品、押出成形品として使用されるのみならず、塗料、接着剤、発泡素材、20ラテックスまたは他のゴムの物理的性質を改善するためにも用いることができる。

熱可塑性ゴムとして有用な、上記含フッ素セグメント化ポリマーを製造するには、前記したところに従い、ラジカル発生源およびアイオダイド化合物の存在下に各ポリマー鎖セグメントを構成すべきモノマーを逐次重合させればよい。すなわち、先づ、少くとも1種のモノマーをラジカル発25生源とアイオダイド化合物の存在下にラジカル重合せしめて、該モノマー単位で構成された、分子量3000以上のポリマー鎖セグメントと、その両末端に結合した、該アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに該アイオダイド化合物から少くとも1個のヨウ素原子を除いた残基（たゞし、該残基は、該アイオダイド化合物に重合性二35重結合が存在する場合には、前記モノマーないしは該アイオダイド化合物に由来する何らかの置換分を有しうる。）から成る、プレセグメント化ポリマーを生成せしめる。

次に、少くとも1種のモノマーをラジカル発生40源と前記第1工程で生成せしめたプレセグメント化ポリマーの存在下にラジカル重合せしめて、該プレセグメント化ポリマーに存在したポリマー鎖セグメントと該モノマー単位で構成された、分子

14

量3000以上のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、その両末端に結合した、前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに前記アイオダイド化合物から少くとも1個のヨウ素原子を除いた残基（たゞし、該残基は、前記プレセグメント化ポリマーに重合性二重結合が存在する場合には、前記モノマーないしは該プレセグメント化ポリマーに由来する何らかの置換分を有しうる。）から成る、ビセグメント化ポリマーを生成せしめ5る。

更に必要に応じ、少くとも1種のモノマーをラジカル発生源と前記第2工程で生成せしめたビセグメント化ポリマーの存在下にラジカル重合せしめて、該ビセグメント化ポリマーに存在したポリマー鎖セグメントと該モノマー単位で構成された、分子量3000以上のポリマー鎖セグメントから成る連鎖と、その両末端に結合した、前記アイオダイド化合物から遊離したヨウ素原子ならびに前記アイオダイド化合物から少くとも1個のヨウ素原子を除いた残基（たゞし、該残基は、前記ビセグメント化ポリマーに重合性二重結合が存在する場合には、前記モノマーないしは該ビセグメント化ポリマーに由来する何らかの置換分を有しうる。）から成る、トリセグメント化ポリマーを生60成せしめる。

上記全工程のうちの1工程（2工程から成る場合）もしくは1または2工程（3工程から成る場合）は、(1)ビニリデンフルオリド／ヘキサフルオロプロピレンまたは／テトラフルオロエチレン（モル比45～90：5～50：0～35）ポリマーおよび(2)パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）（アルキル基の炭素数は1～3）／テトラフルオロエチレン／ビニリデンフルオリド（モル比15～75：0～85：0～85）ポリマーから選択された、分子量30000～1200000のエラストマー性ポリマー鎖セグメントを形成させるものであり、残余の工程は(3)ビニリデンフルオリド／テトラフルオロエチレン（モル比0～100：0～100）ポリマーおよび(4)エチレン／テトラフルオロエチレン（モル比40～60：40～60）ポリマーから選択された、分子量3000～400000の非エラストマー性ポリマー鎖セグメントを形成させるものであつて、そのようなエラストマー性ポリマー鎖セグメントと非エラストマー性ポリマー鎖セグメントが重量比

40~95: 5~60で形成されるように、モノマーの種類や割合の選択とラジカル重合反応の条件の選定を適宜に行う。

以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中の略号は次の意義を有するものである: VdF, ビニリデンフルオライド; HFP, ヘキサフルオロプロピレン; APS, 過硫酸アンモニウム; PVdF, ポリビニリデンフルオライド; TFE, テトラフルオロエチレン。

#### 実施例 1

- (1) 3000ml内容積耐圧反応槽に純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム7.5gを入れ、内部空間をVdF/HFP (45/55モル比) 混合ガスで充分置換後、14kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧した。CF<sub>2</sub> (CFC1CF<sub>2</sub>I)<sub>2</sub> 0.5ml (25°C) を注入し、攪拌下に80°Cとして、APS10%水溶液10mlを圧入した。直ちに重合反応が始って圧力降下が起るので、13kg/cm<sup>2</sup>Gまで低下したとき、VdF/HFP (78/22モル比) 混合ガスで15kg/cm<sup>2</sup>Gに再加圧し、以後このやり方で13~15kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力範囲に維持して重合を継続した。2時間後急速降温、放圧して重合を停止した。生成物は泡立ちの著しい白色半透明のデイスパーションで、固形物濃度は11重量%であった。氷結凝析後、水洗、乾燥して得られるゴムのヨウ素含有量は0.31重量%、メチルエチルケトンを用いた極限粘度は $[\eta] = 0.34$  (dl/g, 35°C) であった。
- (2) 次に同じ反応槽において(1)の生成デイスパーション550ml、純水450mlを入れ、APSを添加しない以外は全く同様にして重合を4.5時間行なった。重合速度は最初のデイスパーションを希釈しただけ遅くなり、明白にデイスパーション中のポリマー粒子数と比例関係が認められた。生成デイスパーション中の固形物濃度は24重量%であり、氷結凝析後、水洗、乾燥して得られたゴムのヨウ素含有量は0.051重量%、メチルエチルケトンを用いた極限粘度 $[\eta] = 0.86$  (dl/g, 35°C) であった。
- (3) 同じ反応槽に(2)のデイスパーション500ml、純水500mlを入れ、(2)と同様に操作して14.5時間の重合を行なった。この間重合速度はほぼ一定であったが、僅かに速度低下の傾向が見られるので、開始後4時間毎に0.4重量%APS水溶液

6mlを追加圧入した。生成デイスパーション中の固形物濃度は37重量%で、ゴムのメチルエチルケトンを用いた極限粘度 $[\eta] = 1.51$  (dl/g, 35°C) であった。

- (4) 同じ反応槽に(2)で得られるデイスパーション500ml、純水500mlを入れ、空間をVdFで充分置換後開始剤を添加することなく80°Cにして22kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧すると、直ちに重合が始まり、50分の後に2.4kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力降下を生じた。この時点で急速降温、放圧によって重合を停止した。生成物は水性デイスパーションで、固形物含有量は15重量%であった。氷結凝析、水洗、乾燥後、得られたポリマーは粘着性の少ないゴム状粉末で、ヨウ素含有量が0.047重量%、ジメチルホルムアミドを用いた極限粘度 $[\eta] = 1.26$  (dl/g, 35°C) であった。PVdFセグメントの含有量は9.7重量%で、熱アセトンに溶解した。
- (5) 同じ反応槽に(3)で得られるデイスパーション500ml、純水500mlを入れ、(4)と同様にして重合を始めた。20分の経過後圧力降下が起らないのでAPS0.2重量%水溶液10mlを圧入したところ、直ちに圧力降下が始まり、80分後5kg/cm<sup>2</sup>G降下した。この時点で重合を停止した。生成デイスパーションの固形物濃度は23重量%で、氷結凝析、水洗、乾燥後得られる粉末状ゴムのジメチルアセトアミドを用いた極限粘度 $[\eta] = 1.64$  (dl/g, 35°C) であった。なお、PVdFセグメントの含有量は12重量%に相当する。
- (6) 同じ反応槽に(3)で得られたデイスパーション250ml、純水750mlを入れ、空間をTFEで充分置換後、室温で攪拌下に9.3kg/cm<sup>2</sup>Gに加圧した。続いてVdFで12.2kg/cm<sup>2</sup>Gまで加圧後、速やかに70°Cに昇温させ(14kg/cm<sup>2</sup>G)、APSの0.1重量%水溶液10mlを圧入したところ、直ちに圧力降下が始まった。11分後12.3kg/cm<sup>2</sup>Gまで低下したところで急速降温、放圧し、重合を停止した。生成デイスパーションを凝析、洗浄、乾燥して得られるゴムは熱アセトンにも殆んど溶解しなかった。TFE/VdF系セグメント含有率は10重量%であり、そのセグメント内でのTFE/VdFモノマー比は75/25 (モル比) であった。

(5)、(6)で得られるゴムについて得られた示差熱分析の昇温および降温のパターンを第1図に示す。PVdFセグメントの融解と結晶化の温度差は特異的に大で、結晶化の遅延あるいは過冷現象がみられた。

結晶性セグメント化ポリマーの融解および結晶化温度はポリマー鎖セグメント間の割合の変化およびその分布、分子量、非セグメント化ポリマー分子の混入等によっても影響されるが、主として他のポリマー鎖セグメントとの相溶性に基づく効果が大で、たとえばVdF/HFP (78/22モル比)系ゴムとPVdFとのセグメント化ポリマーの場合、第2図の如き関係がある。

(5)で得られたポリマーを200°Cで圧縮成型することにより容易に透明なゴムシートを得た。成型時徐冷することによりPVdFセグメントを充分結晶化させた試料について、X線広角回折および小角散乱の測定を行い、第3図に示す如きパターンを得た。広角では $2\theta = 17 \sim 18^\circ$ に最高値をもつ非晶性ピークの肩として $2\theta = 20^\circ$ にピーク形が見られる。また、小角散乱においては $2\theta = 35'$ にブラッグ (Bragg) の式により150Åの規則的構造単位に基づくと考えられるピークが認められ、これはPVdFセグメントの間隔に関連するものと考えられる。

(5)で得られるゴムはメチルエチルケトンには加熱しても不溶であるが、熱アセトンには可溶であり、ジメチルアセトアミドには室温で溶解した。そこでアセトンおよびジメチルアセトアミドを溶剤とし、前記(3)、(5)のポリマーについて極限粘度 (dl/g, 35°C) を測定した。

|     | アセトン | ジメチルアセトアミド |
|-----|------|------------|
| (3) | 1.41 | 1.40       |
| (5) | 1.55 | 1.64       |

この結果はゴムセグメントに結合したPVdFセグメントがアセトンの場合ジメチルアセトアミドより貧溶媒であるため、より糸まり状になっているその傾向を示す。

後記参例1で得られたPVdFの12重量%をデイスパージョン状で上記(3)のゴムセグメント化ポリマーとブレンドしたもの (第4図中の3で示す) (7)および(4)、(5)、(6)で得られたゴムセグメント化ポリマーを夫々220°Cで熱板成型し、急冷して得られる0.4~0.7mm厚さのシートからダンベル型試

料を打ち抜き、テンシロンUT II型万能引張試験機で100mm/minの引張速度において伸長~張力試験を行つた。結果を第4図に示す。

なお、デイスパージョンブレンドでは溶融成形によつても透明なシートは得られなかつた。

(3)および(7)に比してセグメント化ポリマーによる張力効果あるいは加硫効果は明らかであり、(4)と(5)の分子量効果、(5)と(6)の硬質セグメントの種類の効果等が理解される。ただし、本例のセグメント化ポリマー調製条件は必ずしも最適ではなく、不純分子も含有されていた。すなわちゴムを硬質セグメントではさんだ3ブロック構造でない分子をも含むので効果が希釈されていることを考慮しなければならない。

(5)および(6)のセグメント化ポリマーを100~130°Cに温度調節したゴム練りロールで約5分間素練りすると加硫ゴムを伸びきつた状態で固定した感の軟質シートを得た。

さらにこのシートから200°Cの熱板で成型するとこの伸びきつたゴムの性質は失われ、通常のゴム成型シートとなるがこの試料の伸長~張力テストをテンシロンUT II型万能引張試験機で行うと第5図および第6図の如くなる。なお、カーブの途中の破線および実線はヒステリシスループを示すものでTFE/VdF硬質セグメントのものはかなりの塑性変形を起していることがわかる。

すなわち、室温ではポリマー分子の切断が主として生じ、劣化するが、100°C以上の高温で素練りを行うことにより、成型ゴムの加硫物としての張力特性が改良された。なお、このシートはジメチルアセトアミドに可溶であつた。なお、充填剤としてカーボン黒 (MT-カーボン)、酸化マグネシウムを熱ロールで混合するか、あるいは攪析時に混合して配合すると強度の増大が認められた。

## 実施例 2

(1) 実施例1 (1)と全く同じ前操作であるが、開始剤のAPSは3重量%水溶液として10mlを圧入して重合を開始した。約1時間の誘導時間の後、圧力降下が始まり、以後10.8時間反応を継続した。なお、7時間の時点においてAPSの0.5重量%水溶液10mlを圧入したが、重合速度は僅かに加速された程度で重合中一定であつた。生成デイスパージョン中の固形物含有量は11重量

%であつた。

- (2) 同反応槽に(1)で得られたデイスパージョン 500mlと純水500mlを入れ、前操作は(1)と同様にした後、APSの0.2重量%水溶液10mlを圧入して重合を開始した。重合速度は(1)より粒子数が 5 希釈減少しただけ遅くなった。4時間毎にAPSの0.2重量%水溶液5mlを圧入するやり方で14時間反応させたのち急冷、放圧して重合を停止した。生成デイスパージョン中の固形物含有率は20.8重量%で、これを氷結凝析、水洗、乾燥 10 して得られるゴム状ポリマーのメチルエチルケトン溶剤での極限粘度 $[\eta]$ は1.09であつた。
- (3) 同反応槽に(2)で得られたデイスパージョン 400mlと純水600mlを入れ、空間をTFEで充分置換後、室温で攪拌下に $9.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ まで加圧 15 し、続いてTFE/エチレン(55/45モル比)混合モノマーで $13.5\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ まで加圧後、70°Cに速やかに昇温し、APS0.1重量%水溶液10mlを圧入した。圧力降下が始まるので15.5~16  $\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ の範囲でTFE/エチレン(55/45モ 20 ル比)混合モノマーを追加圧入しながら3時間反応を継続した。この間次第に重合速度の低下が認められた。生成デイスパージョンの固形物含有量は8.8重量%で、これを氷結凝析、水洗、乾燥して得られるゴム状粉末はアセトンに 25 不溶であつた。なお、TFE/エチレン系ポリマー鎖セグメントの割合は13重量%であつた。このゴム状ポリマーの示差熱分析のパターンは第7図に示す如くで、実施例1のPVdF硬質セグメント化の場合に比して結晶化温度の低下は 30 著しくはなく、TFE/エチレン系ポリマー鎖セグメントとHFP/VdF系ポリマー鎖セグメントとの相溶性は比較的乏しいものと思われる。

また、260°Cで熱板成型後、徐冷して得られ 35 た0.6mm厚さのゴムシートより調製したダンベル形試料を前記と同じ引張試験により引張試験(10cm/mm)を行つたところ、第8図の如きヒステリシスループと伸長比~張力マスターカーブを示した。

なお、本例では熱ロール処理による加硫ゴムとしての張力の特性改善効果はあまり見られなかつた。

#### 実施例 3

- (1) 水600部を収容できる耐圧反応槽に純水3000部およびパーフルオロオクタン酸アンモニウム3部を仕込み、内部空間を純窒素ガスで完全に置換した後、VdF/HFP/TFE(20/69/11モル比)混合ガスで80°C、攪拌下に $15\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ に加圧した。1%APS水溶液4部を槽内に圧入すると、直ちに圧力低下が起るので、圧力を保つ様にVdF/HFP/TFE(50/30/20モル比)混合ガスを圧入しながら反応を継続し、反応量が2部に達した段階で1, 4-ジヨウドパーフルオロブタン3.1部を圧入した。以後、3時間毎にAPSの1%水溶液2部を圧入しながら15時間反応を行なつた後、急速降温およびガス放出を行なつて反応を終了させた。固型分含量25%の白色水性デイスパージョンが得られた。このデイスパージョンは、強力な剪断力を有するラインミキサーにより凝析することができ、凝析物を水洗、乾燥して、無色透明な弾性状ポリマーを得た。沃素含量0.18%。 $[\eta]=0.45$  (dl/g、35°C、MEK)。

- (2) (1)で得られたデイスパージョン1500mlを内容積3000mlの反応槽に入れ、内部空間をTFEで充分に置換した後、TFE/エチレン(90/10モル比)混合ガスで80°C、攪拌下に $15\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ に加圧した。APSの0.1%水溶液10mlを圧入すると、圧力降下が始まるので、TFE/エチレン(52/48モル比)混合ガスで復圧する手法で反応を継続し、3.5時間後に同共重合体セグメントのゴムセグメントに対する割合が15重量%に達した段階で降温、放圧して反応を停止した。生成した水性デイスパージョンは2%塩化マグネシウム水溶液で凝析したのち、水洗、乾燥により微細な粒状粉末とした。DSC分析によれば、この粉末は、260°CにTFE/エチレン共重合体結晶の融解に基づく吸熱を示し、270°Cの熱板成型で無色透明のシートとすることができた。これは、アセトンに不溶で、その機械的性質は、実施例2で得たゴム状共重合体と同様であつた。

#### 40 実施例 4

内容積400mlの攪拌式反応槽に純水200ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム1gおよびAPS10mgを入れ、内部空間をTFEで充分置換したのち、1, 4-ジヨウドパーフルオロブタン

21

0.1g および VdF/TFE/パーフルオロ (メチルビニルエーテル) (PMVE) (60/20/20モル比) の混合物 27.5g を圧入したのち、直ちに攪拌下、60°C に昇温した。圧力は、最高 34 kg/cm<sup>2</sup> G まで上昇するが、次第に降圧し、2.5 時間後に 4 kg/cm<sup>2</sup> G まで低下した。ここで再び上記モノマー混合物 27.5g を圧入すると、反応は継続した。2 時間後に圧力が 4 kg/cm<sup>2</sup> G まで再び低下したので、放圧、降温して、内容物を取り出すことにより白色水性デイスパージョンを得た。一部を 2% 塩化マグネシウム水溶液によりデイスパージョン破壊し、水洗、乾燥して、ゴム状共重合体を得た。なお、デイスパージョンの固形分濃度は 20.5% であつた。

この水性デイスパージョン 100 ml を倍に希釈し、同じ反応槽に入れ、内部空間を TFE で充分置換したのち、攪拌下、70°C に昇温し、TFE/エチレン (90/10モル比) 混合ガスで 15 kg/cm<sup>2</sup> G に加圧した。反応の開始は、圧力の降下により検知できるので、TFE/エチレン (60/40モル比) 混合ガスで圧力回復しながら同圧で 3 時間反応を継続し、TFE/エチレン共重合体のセグメントのゴムセグメントに対する割合が 15 重量% に達した段階で放圧、降温して終了した。生成した水性デイスパージョンは、2% 塩化マグネシウム水溶液で容易に凝析させることができ、微細な粒状粉末を得ることができた。この粉末は、260°C において熱板成型によりシート状に成型でき、実施例 2 で得たゴム状共重合体と同様の機械的性質を示した。

#### 実施例 5

(1) 内容積 3 l の耐圧反応槽に、純水 1.5 l、パーフルオロオクタン酸アンモニウム 30 g を入れ、内部空間を窒素ガスで充分置換した後、パーフルオロ (プロピルビニルエーテル) (PPVE) 300 g を圧入し、攪拌下に温度を 50°C に設定し、TFE により圧力を 3.5 kg/cm<sup>2</sup> G に調節した。ここで、APS の 1% 水溶液 20 ml を圧入すると圧力降下が始まるので、3 kg/cm<sup>2</sup> G に低下した時点で、1, 4-ジヨウドパーフルオロブタン 1.6 g を圧入した。僅かに反応速度が一旦低下するが、TFE を連続的に圧入し、3.0 ~ 3.5 kg/cm<sup>2</sup> G で反応を継続すると次第に反応速度は回復した。14 時間反応を継続した後、内

22

圧を放出し、室温まで降温して、重合反応を停止した。生成物は白色水性デイスパージョンで、少量のビニルエーテルが液状で残存していた。水性デイスパージョンの固形分含量は 20.7% であつた。60°C において 200 mm Hg の減圧下に揮発成分を除去したのち、一部を大量のアセトンに添加して、ミキサーで処理することによりデイスパージョンを破壊し、水洗、乾燥してゴム状クラムを得た。高温 NMR 分析による PPVE 含量は 38 モル%、GPC (溶剤: トリクロロトリフルオロエタン) による数平均分子量は  $1.1 \times 10^5$ 、DSC によるガラス転移温度は 2°C であつた。また、化学分析による沃素含量は 0.22% であつた。

(2) (1) で得られたデイスパージョン 500 ml を純水で倍に希釈し、(1) と同じ反応槽に入れ、室温で内部空間を TFE により充分置換した後、9 kg/cm<sup>2</sup> G に加圧し、続いて、更にエチレンで 10 kg/cm<sup>2</sup> G に加圧し、直ちに攪拌下に 80°C に昇温した。圧力は、一旦 14.5 kg/cm<sup>2</sup> G まであがつたが、残存する APS のため徐々に反応して降圧してきたので TFE/エチレン (50/50モル比) 混合ガスで 14 ~ 15 kg/cm<sup>2</sup> G に保持し、3.5 時間反応を継続した後、放圧、降温して重合反応を停止した。得られた白色水性デイスパージョンからは、2% 塩化マグネシウム水溶液を添加しながらミキサーで処理することにより、容易に微細な粒状粉末が得られた。これはトリクロロトリフルオロエタンにも不溶で、化学分析による沃素含量は 0.19 重量%、TFE/エチレン共重合体セグメントの含量は約 16% で、DSC 分析によれば 260°C にこのセグメントの融解に基づく吸熱ピークを持ち、260°C で透明なシートを圧縮成型することができ、加硫したゴムとしての性質を示した。

(3) (1) で得られたデイスパージョン 500 ml を倍に希釈し、(1) と同じ反応槽に入れ、室温で内部空間を TFE で充分置換した後、攪拌下に 60°C に昇温し、TFE で 8 kg/cm<sup>2</sup> G に加圧すると、直ちに圧力降下が始まるので、TFE で保圧しながら反応を継続し、1.5 時間後に、ゴムセグメントに対してポリテトラフルオロエチレンセグメントが 15 重量% に達した段階で放圧、降温して反応を停止した。生成したデイスパージョン



23

を(2)と同様に処理すると粒状粉末が得られた。これは、トリクロロトリフルオロエタンに溶解したが、かなり白濁状態であった。ただし、白濁成分が沈降する現象は見られなかった。

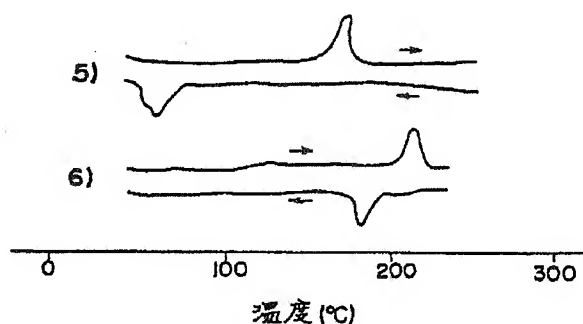
#### 図面の簡単な説明

第1図は示差熱分析の昇温および降温パターンを示すグラフで、5は実施例1の(5)で得られるゴム、6は実施例1の(6)で得られるゴムについてのものである。なお、昇降温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。第2図はブロックセグメント(重量%)に対する融点aおよび結晶化温度ピークbの変化を示すグラフで、昇降温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。第3図は

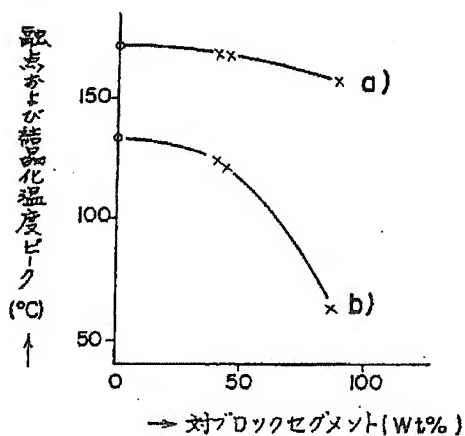
24

実施例1の(5)で得られたポリマーのPVdFセグメントを充分結晶化させた試料についてX線広角回折Aと小角散乱Bのパターンを示すグラフである。第4図～第6図は試料の伸長～張力テストの結果を示す伸長比～張力曲線で、ただし温度 $23^{\circ}\text{C}$ 、引張速度 $10\text{cm}/\text{min}$ である。なお、(3)～(7)は各試料を示す。第7図は実施例2で得られるゴム状ポリマーの示差熱分析のパターンを示すグラフで、ただし昇温速度は $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ である。第8図は実施例2のダンベル型試料の伸長比～張力曲線である。

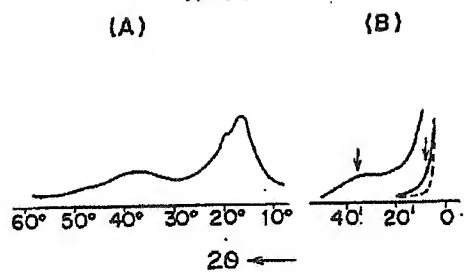
第1図



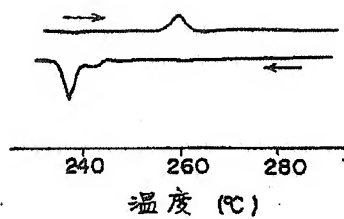
第2図



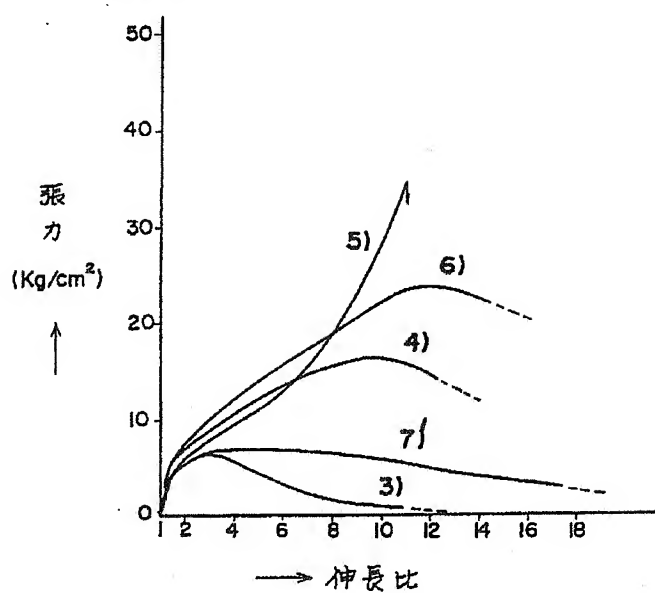
第3図



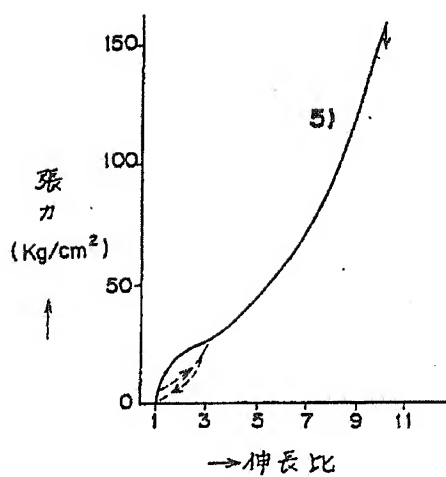
第7図



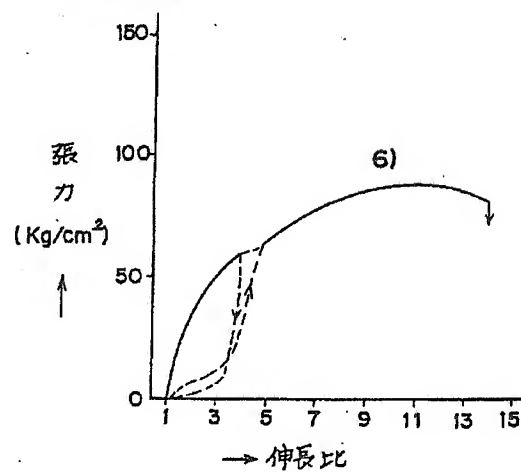
第4図



第5図



第6図





第 8 図

